

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-247294

(43)Date of publication of application : 26.09.1995

(51)Int.Cl.

C07F 7/18

(21)Application number : 06-041016

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 11.03.1994

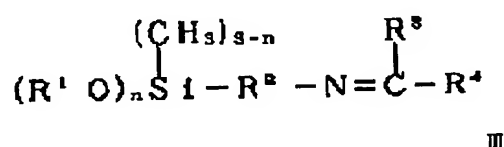
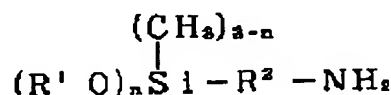
(72)Inventor : YANAGISAWA HIDEYOSHI  
TAKAHASHI MASAYUKI  
KATO TAKANORI  
YAMATANI MASAOKI

## (54) PRODUCTION OF ORGANOSILICON COMPOUND HAVING KETIMINE STRUCTURE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To enable inexpensive and easy production of an organosilicon compound of reduced activated amino group content and low degree of oligomerization by introducing an amino-functional alkoxysilane into an excessive amount of a monocarbonyl compound and removing the formed water and unreacted reactants azeotropically.

CONSTITUTION: In the reaction of an amino-functional alkoxysilane of formula I (R1 is a monovalent hydrocarbon of 1 to 4 carbon atoms; R2 is a divalent hydrocarbon of 1 to 10 carbon atoms; n is 1, 2, 3) with a monocarbonyl compound of formula II (R3, R4 are H or a monovalent hydrocarbon of 1 to 10 carbon atoms where both of them are not H simultaneously), a largely excessive amount of a monocarbonyl compound is heated at 80 to 180° C, into which an amino-functional alkoxysilane is introduced, and the formed water and unreacted monocarbonyl compound are azeotropically distilled off whereby the object organosilicon compound having a ketimine structure of formula III is obtained with reduced remaining amino-functional silane content and lowered degree of oligomerization.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.04.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2875735

[Date of registration] 14.01.1999

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

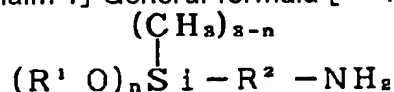
2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

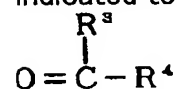
## CLAIMS

[Claim(s)]

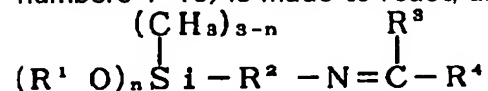
[Claim 1] General formula [\*\* 1]



(-- the amino functionality alkoxy silane the monovalence hydrocarbon group of carbon numbers 1-4 and R2 are shown by the bivalence hydrocarbon group of carbon numbers 1-10, and n is indicated to be for R1 here by 1, 2, or 3), and a general formula [\*\* 2]



The mono-carbonyl compound shown by (the hydrogen atom from which R3 and R4 do not become a hydrogen atom simultaneously here, or the monovalent hydrocarbon radical of carbon numbers 1-10) is made to react, and it is a general formula [\*\* 3].



In the approach of manufacturing the ketimine structure content organic silicon compound characterized by obtaining the ketimine structure content organic silicon compound shown by (R1, R2, R3, R4, and n are the same as the above here) The manufacture approach of the ketimine structure content organic silicon compound characterized by carrying out azeotropy distilling off of the water which introduced amino functionality alkoxy silane into the mono-carbonyl compound under heating of 80 to 180 degree C, and was generated during the installation with a mono-carbonyl compound.

[Claim 2] amino functionality alkoxy silane -- 3(CH3O) Si(CH2)3NH2 or (CH3CH2O) 3Si(CH2)3NH2 it is -- the manufacture approach of the ketimine structure content organic silicon compound indicated to claim 1.

[Claim 3] The manufacture approach of the ketimine structure content organic silicon compound indicated to claim 1 whose mono-carbonyl compound is methyl isobutyl ketone.

[Claim 4] The manufacture approach of a ketimine structure content organic silicon compound according to claim 2 that the introductory temperature of amino functionality alkoxy silane is 80 to 130 degree C.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-247294

(43)公開日 平成7年(1995)9月26日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 7 F 7/18

識別記号

P

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平6-41016

(22)出願日 平成6年(1994)3月11日

(71)出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72)発明者 柳澤 秀好

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料

技術研究所内

(72)発明者 高橋 正幸

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料

技術研究所内

(74)代理人 弁理士 山本 亮一 (外1名)

最終頁に続く

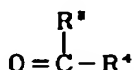
(54)【発明の名称】 ケチミン構造含有有機けい素化合物の製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 アミノ官能性シランの残存量、活性アミノ基が少なく、オリゴマー度も低いケチミン構造含有有機けい素化合物を低いコストで容易に製造する方法の提供を目的とする。

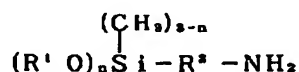
【構成】 本発明によるケチミン構造含有有機けい素化合物の製造方法は、一般式

【化19】



(ここにR<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は同時には水素原子とならない水素原子または一価炭化水素基)で示されるモノカルボニル化合物に、80～170℃の加熱下に一般式

【化20】



(ここにR<sup>1</sup>は一価炭化水素基、R<sup>2</sup>は二価炭化水素基、nは1、2または3)で示されるアミノ官能性アルコキシシランを導入して反応させ、この導入中から生成した水

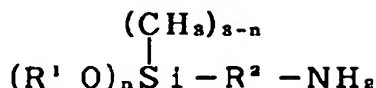
をモノカルボニル化合物と共に共沸留去することを特徴とするものである。

(2)

【特許請求の範囲】

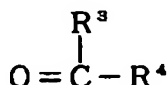
【請求項1】 一般式

【化1】



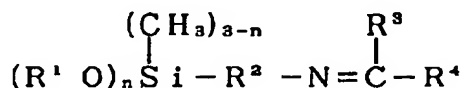
(ここにR<sup>1</sup>は炭素数1～4の一価炭化水素基、R<sup>2</sup>は炭素数1～10の二価炭化水素基、nは1、2または3)で示されるアミノ官能性アルコキシシランと、一般式

【化2】



(ここにR<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は同時には水素原子とならない水素原子または炭素数1～10の1価炭化水素基)で示されるモノカルボニル化合物とを反応させて、一般式

【化3】



(ここにR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、nは上記に同じ)で示されるケチミン構造含有有機けい素化合物を得ることを特徴とするケチミン構造含有有機けい素化合物を製造する方法において、モノカルボニル化合物に80～180℃の加熱下にアミノ官能性アルコキシシランを導入し、その導入中に生成した水をモノカルボニル化合物と共に共沸留去することを特徴とするケチミン構造含有有機けい素化合物の製造方法。

【請求項2】 アミノ官能性アルコキシシランが(CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>または(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>である請求項1に記載したケチミン構造含有有機けい素化合物の製造方法。

【請求項3】 モノカルボニル化合物がメチルイソブチルケトンである請求項1に記載したケチミン構造含有有機けい素化合物の製造方法。

【請求項4】 アミノ官能性アルコキシシランの導入温度が80～130℃である請求項2に記載のケチミン構造含有有機けい素化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はケチミン構造含有有機けい素化合物の製造方法、特にアミノ官能性シランの残存量、活性アミノ基が少なく、オリゴマー度も低いケチミン構造含有有機けい素化合物を低いコストで製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ケチミン構造を含有するオルガノアルコキシシランは従来から公知とされている(米国特許第2,942,019号明細書参照)が、このケチミン構造体につ

2

性を示さないが、湿気あるいは水分と接触すると容易に崩壊して1級アミノ基が再生され、アミノ基の反応性が復活するという特徴をもっている。

【0003】したがって、これについてはこのものをエポキシ樹脂とポリアミド樹脂の混合系に添加して接着向上剤とする方法、またこれを硬化剤とすることが知られており(特公昭57-11,582号公報参照)、アミノシランとβ-ジカルボニル化合物とを反応させて得たケチミン構造含有シランをポリウレタン樹脂の添加剤とする方法(特公平2-19,866号公報参照)、さらにはこのケチミン構造含有シランをエポキシ樹脂と変性シリコン樹脂の混合系の接着向上剤、兼硬化剤とする方法(特開平3-263,421号公報)も知られている。

【0004】そして、このケチミン構造含有オルガノアルコキシシランの製造方法としては、本発明者らが提案しているヒドロシリル化反応を応用する方法で、これは分子内にケチミン構造を有する有機不飽和化合物とヒドロアルコキシシランとを遷移金属化合物を触媒としてヒドロシリル化反応させるものであり(特開平5-247065号公報参照)、これにはまたアミノ官能性アルコキシシランとケトン化合物とを反応脱水させる方法(米国特許第2,942,019号明細書参照)も知られている。しかし、この前者の方法にはシランモノマーを純粋な物として得ることができるが、使用する原料が高価であるためにコストの高いものとなるし、後者の方法にはシッフ塩基(ケチミン構造部分)を形成する際、生成する水分がシラン化合物を加水分解するために、かなりの部分がオリゴマー化してしまうという本質的な欠点がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 そのため、このケチミン構造含有有機けい素化合物の製造については種々な試みがなされており、例えば有機溶媒を用いて共沸脱水する方法も知られている(米国特許第2,942,019号明細書、特開平3-26,341号公報参照)が、ベンゼンやシクロヘキサンなどの非極性溶媒を使用すると反応が完結せず、活性水素を有する原料のアミノ官能性シランが多量に残存するために、最終的には樹脂系に添加した場合、保存安定性が不良になるという不利があり、テトラヒドロフランのような極性溶剤中で反応させるときには共沸脱水のような手法が採れないので、反応中に水分が大量に存在するようになってオリゴマー化が著しく進行し、やはり最終的には樹脂系に添加した場合、保存安定性が不良になるという不利があった。

【0006】また、これについてはアミノ官能性アルコキシシランにカルボニル化合物を導入するか、アミノ官能性アルコキシシランとカルボニル化合物とを一括して仕込む方法なども試みられているが、この場合には吸湿性の高いアミノ官能基が系内に存在するため、反応により生じた水分の留去が充分に行なわれず、加水分解縮合物であるオリゴマー成分やポリマー成分が生成しやすい

(3)

3

という欠点がある。

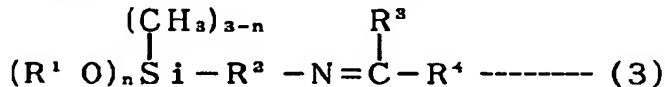
【0007】さらに、これについてはモレキュラーシーブや無水硫酸マグネシウムなどの吸水剤を使用して非極性溶媒存在下で室温下あるいは加熱下に反応させる方法も知られている（特公平2-19,866号、特開平 3-263,421号各公報参照）が、この場合にはこの吸着が平衡反応のために、時間と共に加水分解反応が進行し、オリゴマー化が著しく進行してしまい、短時間では充分に反応が進\*



（ここに $\text{R}^1$ は炭素数1～4の一価炭化水素基、 $\text{R}^2$ は炭素数1～10の二価炭化水素基、 $n$ は1、2または3）で示されるアミノ官能性アルコキシシランと、一般式（2）※



（ここに $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ は同時に水素原子とはならない水素原子または炭素数1～10の一価炭化水素基）で示されるモノ★



（ここに $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $n$ は上記に同じ）で示されるケチミン構造含有有機けい素化合物を製造する方法において、モノカルボニル化合物に80～180℃の加熱下にアミノ官能性アルコキシシランを導入し、その導入中に生成した水をモノカルボニル化合物と共に共沸留去することを特徴とするものである。

【0009】すなわち、本発明者らはケチミン構造含有有機けい素化合物の効果的な製造方法を開発すべく種々検討した結果、これについては上記した（2）で示されるモノカルボニル化合物に、加熱下に上記した式（1）で示されるアミノ官能性アルコキシシランを導入し、その導入中に生成した水をモノカルボニル化合物と共に共沸留去すると、系内から水分を速やかに取り除くことができ、さらに大過剰のモノカルボニル化合物の中にアミノ☆



で示されるもので、この $\text{R}^1$ はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 基などから選択される炭素数が1～4の一価飽和炭化水素基、 $\text{R}^2$ はメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、 $-(\text{CH}_2)_6-$ 、 $-(\text{CH}_2)_8-$ 、 $-(\text{CH}_2)_{10}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ 、  
【化8】

4

\*行せず、原料のアミノ官能性シランが大量に残存してしまうという欠点がある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明はこのような不利、欠点を解決したケチミン構造含有有機けい素化合物の製造方法に関するものであり、これは一般式（1）の【化4】

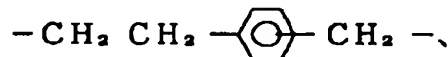
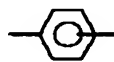
※の

【化5】

★カルボニル化合物とを反応させて、一般式（3）の【化6】

☆ノ官能性アルコキシシランが導入されるので、この反応が速やかに反応し、この場合には吸湿性の高いアミノ基が存在しないので、水分による加水分解が進行しにくく、したがってオリゴマー含有量の少ない上記した式（3）で示されるケチミン構造を含有するアルコキシシランを容易に、かつ安価に得ることができることを見出して本発明を完成させた。

30 【0010】本発明によるケチミン構造含有有機けい素化合物の製造は前記した一般式（1）で示されるアミノ官能性アルコキシシランと一般式（2）で示されるモノカルボニル化合物とを反応させるものである。ここに使用されるアミノ官能性アルコキシシランは一般式（1）【化7】



などで例示される炭素数1～10の二価炭化水素基、 $n$ は1、2または3であるものである。

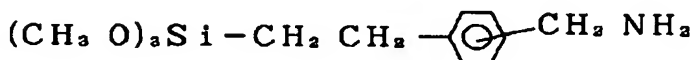
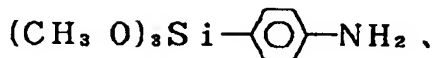
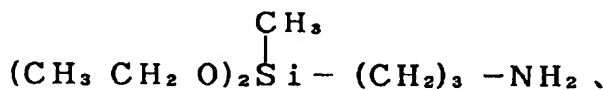
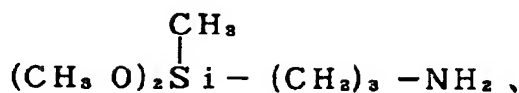
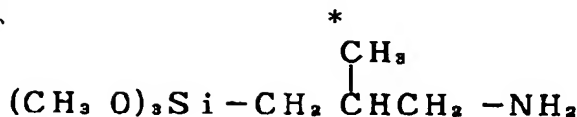
【0011】このアミノ官能性アルコキシシランとしては下記のものが例示される。

50  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ 、

(4)

5  
 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$ 、  
 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$ 、  
 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{NH}_2$ 、  
 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ 、  
 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3-\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$ 、  
 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ 、

6  
 \*  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3-\text{Si}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$ 、  
 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ 、  
 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3-\text{Si}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$ 、  
 【0012】  
 【化9】



しかし、これらの中では実用的には下記のものが好ましいものとされる。

$(\text{CH}_3\text{O})_3-\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$   
 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3-\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$

※【0013】また、ここに使用されるモノカルボニル化合物は一般式(2)

30 【化10】

※

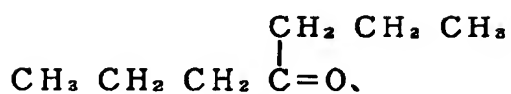
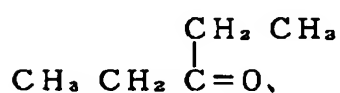
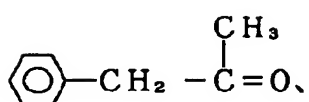
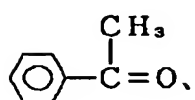
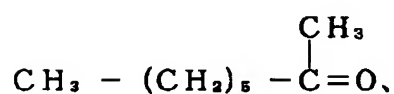
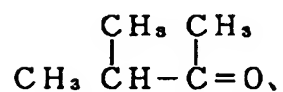
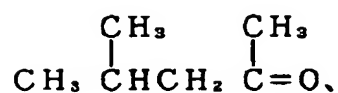


で示されるもので、この $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基などのアルキル基、フェニル基、トリル基などのアリール基などの炭素数1～10の一価炭化水素基、または水素原子であるが、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ が連がって環状となつているときには炭素数5～10の二価飽和炭化水素基でこの $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ は同時に水素原子とはならないものであるが、これについては下記のものが例示される。

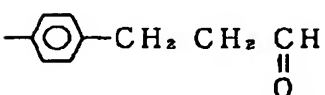
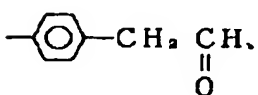
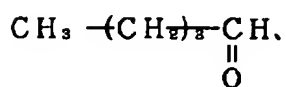
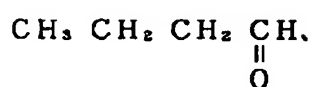
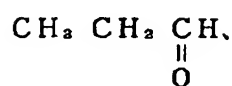
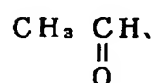
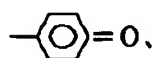
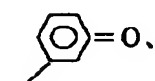
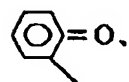
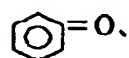
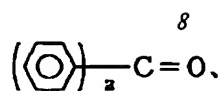
【0014】

【化11】

(5)



【化12】

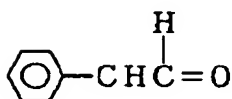
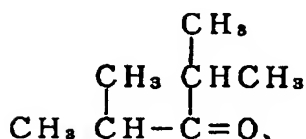
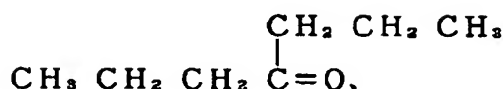
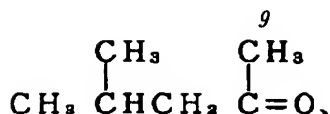


40 【0015】しかし、これらの中では疎水性の高いものが好ましいことから、これは

【化13】



(6)



で示されるものとするがよい。

【0016】本発明によるアミノ官能性アルコキシシランとモノカルボニル化合物との反応はモノカルボニル化合物中に加熱下でアミノ官能性アルコキシシランを導入し、その導入中に生成した水をモノカルボニル化合物と共に共沸留去することを特徴とするものであるが、この際のアミノ官能性アルコキシシランとモノカルボニル化合物との反応モル比は、アミノ官能性アルコキシシラン 1 モルに対してモノカルボニル化合物を 1.5 モル未満とすると活性アミノ基が残存し、有機樹脂に添加したときに増粘などの経時変化を起すので、これは 1.5 モル以上とする必要があるが、これを 10 モル以上とすると製造時のポットイールドが低くなりすぎて、高コストとなるので、これは 1.5～10 モルとすることがよく、特に 3.0～10 モルの範囲とすることがよい。

【0017】また、このアミノ官能性アルコキシシランの導入温度（反応温度）はモノカルボニル化合物と水との共沸温度付近からモノカルボニル化合物の還流温度付近までとすることがよく、アミノ官能性アルコキシシランはこの温度範囲で導入することが必要とされる。例えば、モノカルボニル化合物をメチルイソブチルケトンとし、これをアミノ官能性アルコキシシランと反応させる場合には、メチルイソブチルケトンと水との共沸温度が 80℃ 程度となり、このメチルイソブチルケトンの還流温度が 130℃ であることから、アミノ官能性アルコキシシランの導入温度は 80～130℃ とすればよい。

【0018】この反応のためのアミノ官能性アルコキシシランの導入方法は任意とされるが、これをモノカルボニル化合物と速やかに反応させるためにはこれを液中に導入することがよい。また、この導入時間も任意とされるが、これは 30 分～20 時間程度とすることがよい。ま

10

た、この反応は湿気があると反応生成物が加水分解してしまうために、これは窒素、アルゴンなどの不活性ガス下で行なう必要があるし、モノカルボニル化合物中の水分もできるかぎり少なくすることが好ましい。

【0019】また、この反応時、これに反応溶媒を使用することは任意であり、この反応はトルエン、キシレン、ベンゼン、ヘキサン、エチレンクロライド、クロロホルム、トリクロロエチレン、シクロヘキサンなどの活性水素を含まない有機溶媒の存在下で行なってもよい

10 が、これは低極性であるために反応速度を低下させ、最終的には反応が完結せず、活性アミノ基が残存するおそれがあるので、この有機溶媒はできれば使用しないほうがよい。

【0020】本発明によるケチミン構造含有有機けい素化合物の製造は前記したように、モノカルボニル化合物に加熱下でアミノ官能性アルコキシシランを導入して反応させ、この導入中から生成した水をモノカルボニル化合物と共に共沸留去するものであるが、このアミノ官能性アルコキシシランの導入終了後も、系内の水分留去のためにはモノカルボニル化合物との共沸留去とすることがよい。この留出温度はモノカルボニル化合物の還流温度まで上昇させ、還流温度になってから 30 分～2 時間程度留出を続けるか、あるいはアミノ官能性アルコキシシラン導入終了直後に減圧濃縮による系内から未反応モノカルボニル化合物を留去することが好ましい。なお、還流温度になってから 30 分～2 時間程度留出を続けると、系内に水分がなくなるために、これは安定で加水分解縮合の進行は生じにくい、未反応モノカルボニル化合物はできるだけ速く系内から留去することがよい。

30 【0021】本発明によると目的とするケチミン構造含有有機けい素化合物はアルコキシ基の加水分解縮合で生成するアルコキシシランオリゴマーとの混合物として得られるが、本発明によればオリゴマー量が従来の製造方法に比較して少なくなり、また残存アミノ基量も少なくなり、従来の製造方法を用いた場合よりも樹脂の保存安定性が良好となるため、このものはそのまま樹脂に添加することができるし、このものを高純度で得るためにはこのケチミン構造含有有機けい素化合物を蒸留単離することもできる。つまり、本発明の製造方法に得られるケチミン構造含有有機けい素化合物がモノマー含有量が 20 % 以上であり、残存 NH 量による反応率が 95 % 以上であるのに対し、従来技術で得られる化合物はモノマー含有量が 5 % 以下で、残存 NH 量による反応率が 80 % 以下である。また従来技術では本化合物を蒸留単離できないけれども、本発明で得られる本化合物は約 20 % 単離することができ、これは単離せずにそのまま樹脂に添加してもオリゴマーが少なく、残存 NH 量も少ないので保存安定性が良好なものとなる。

50 【0022】なお、このようにして得られるケチミン構造含有有機けい素化合物としては下記のものが例示され

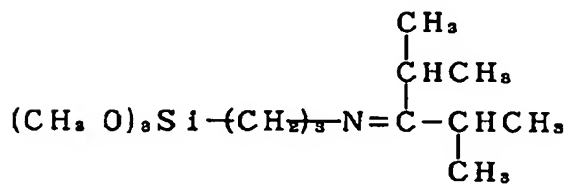
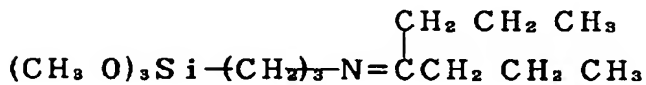
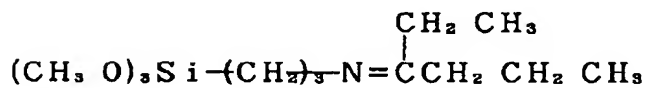
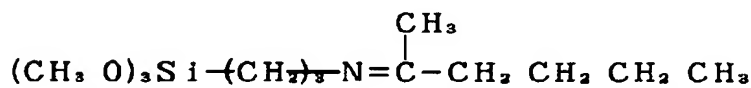
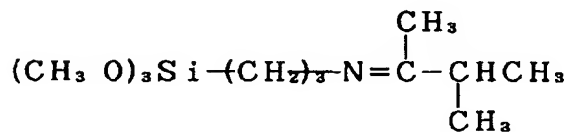
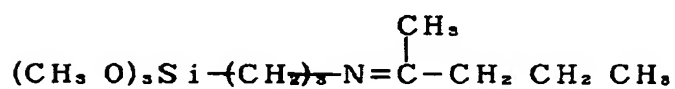
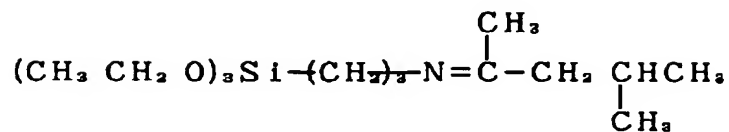
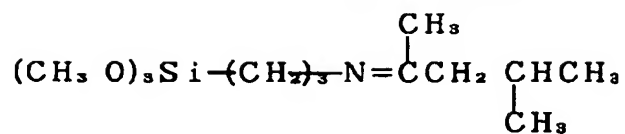
(7)

11

12

る。

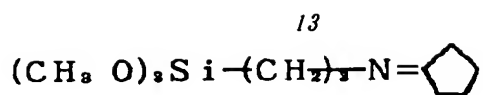
\* \* 【化14】



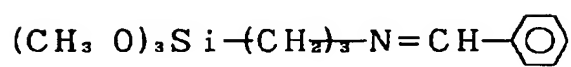
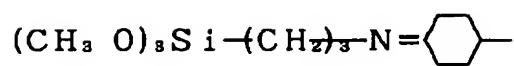
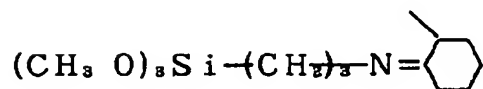
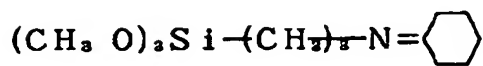
【化15】

(8)

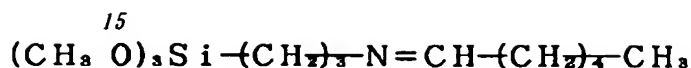
14



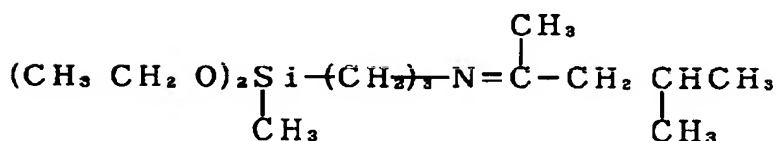
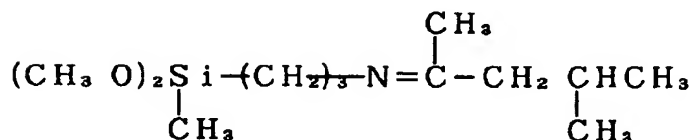
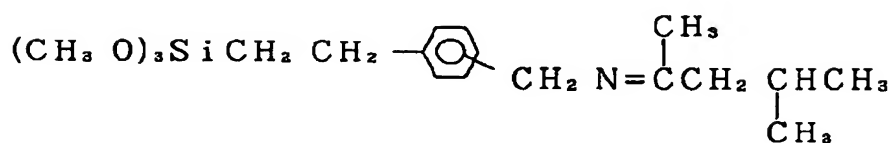
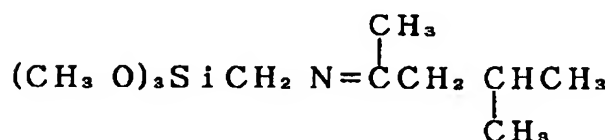
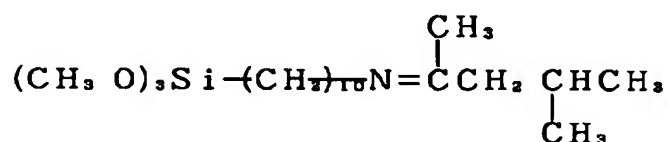
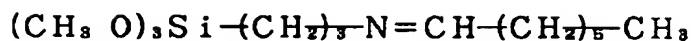
【化 16】



(9)



16



【0023】

【実施例】つぎに本発明の実施例、比較例をあげる。

## 実施例 1

窒素ガス導入管、温度計、エステルアダプター、ジムロート型コンデンサーおよび滴下漏斗を備えた1リットルのセパラブルフラスコに、メチルイソブチルケトン500g (5.0 モル) を仕込み、窒素ガス気流下に 100℃でγ-アミノプロピルトリメトキシシラン179.0g (1.0 モル) をゆっくり滴下した。

【0024】この滴下には1時間が要したが、滴下開始30分後からメチルイソブチルケトンと生成した水との還流による共沸留去を開始したところ、γ-アミノプロピルトリメトキシシランの滴下終了までの留去量は80g で

あり、その後もさらに内温 130℃となるまで加熱して加熱留去を続けたところ、最終的に留出量は330gとなったので、その後ただちに減圧下で残存する未反応のメチルイソブチルケトン80℃で留去したところ、黄色透明な液体が得られ、このものは25℃における粘度が11.6cSで、比重 0.973、屈折率1.4472という物性を示した。

【0025】ついで、このものについて赤外線吸収スペクトル分析を行なったところ、C=N結合(1,656cm<sup>-1</sup>)、Si-OCH<sub>3</sub>結合(2,870、1,190、1,088cm<sup>-1</sup>)の存在が確認されたが、N-Hの吸収は認められず、またこれにCH<sub>3</sub>MgIを添加し、発生するCH<sub>4</sub>ガスをガスビュレットを用いて捕捉し、定量してその活性水素量を測定したところ、2.15cc/gであり、反応率が0%のときの活性水素

40

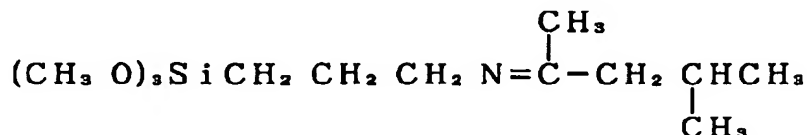
50

(10)

17

量が 125cc/gであることから、この反応率は98.6%であることが確認され、これについてはガスクロマトグラフ分析により、モノマー含有量が25.6%であることも確認された。

\*



で示される化合物およびその加水分解物であり、その平均重合度が 2.5であることが確認された。

## 【0027】実施例2

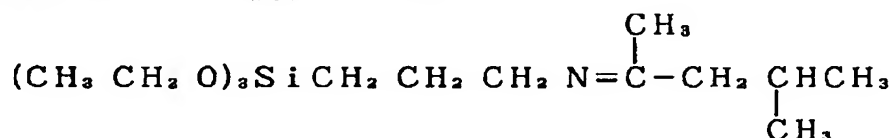
実施例1におけるγ-アミノプロピルトリメトキシシランの代わりにγ-アミノプロピルトリエトキシシラン221.0g (1.0 モル) を用いたほか、他の条件は実施例1と同様にして同様の実験を行ったところ、粘度 8.7cS、比※

18

\*【0026】なお、このものについてはその  $^1\text{H}$ -核磁気共鳴スペクトル分析を行なったところ、これは式【化17】

※重 0.960、屈折率1.4445の淡黄色透明液体が得られた

が、このものについて実施例1と同様に分析したところ、これは反応率が96.8%でモノマー含有量は31.5%であり、これについて  $^1\text{H}$ -核磁気共鳴スペクトル分析した結果、これは式【化18】



で表わされる化合物およびその加水分解物であり、その平均重合度が 2.0であることが確認された。さらに、このものを蒸留単離したところ、ガスクロマトグラフィによる純度が95.7%で 48.3gの淡黄色透明な液体が得られ、本化合物の収率は18.5%であった。

## 【0028】実施例3～7

実施例1におけるメチルイソブチルケトンの代わりに表★

★1に示したモノカルボニル化合物を使用し、このものと水との還流による共沸温度において実施例1と同様に処理したところ、この反応温度、反応率、得られたケチミン構造含有有機けい素化合物のモノマー含有量、平均重合度について表1に併記したとおりの結果が得られた。

## 【0029】

【表1】

実施例	モノカルボニル化合物	反応温度	反応率 (%)	モノマー含有量 (%)	平均重合度
3	2-メチルシクロヘキサノン	150～180℃	95.7	21.5	2.7
4	ジイソプロピルケトン	100～140℃	97.8	27.5	2.3
5	2-ヘプタノン	140～170℃	97.1	28.1	2.2
6	3-ヘプタノン	140～170℃	96.5	23.5	2.7
7	4-ヘプタノン	135～165℃	98.1	26.6	2.5

## 【0030】実施例8～10

実施例1におけるγ-アミノプロピルトリメトキシシランに代えて表2に示したアミノ官能性アルコキシシランを使用したほかは実施例1と同様に処理したところ、この反応率および得られたケチミン構造含有有機けい素化

合物のモノマー含有量について表2に併記したとおりの結果が得られた。

## 【0031】

【表2】

(11)

実施例	19 アミノ官能性アルコキシシラン	20 反 応 率 (%)	モノマー 含有量 (%)
8	10-アミノデシルトリメトキシシラン	98.7	20.1
9	γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン	98.5	28.5
10	γ-アミノプロピルメチルジエトキシシラン	97.3	25.1

## 【0032】比較例1

実施例1においてγ-アミノプロピルトリメトキシシランをメチルイソブチルケトンと共に仕込み、加熱して実施例1と同様に処理し、生成した水をメチルイソブチルケトンと共に共沸留去し、以下も実施例1と同様に処理したところ、25℃における粘度が42.5cS、比重が1.002、屈折率が1.4636である黄色透明液体が得られ、この場合の反応率は96.1%であったが、このもののモノマー含有量は4%程度、平均重合度は6.5であり、さらにこれについて蒸留単離を認めたが目的物は得られず、これについてはアミノ官能性アルコキシシランは加熱下にモノカルボニル化合物に導入する必要があることが確認された。

## 【0033】比較例2

実施例2における反応温度を70℃とし、γ-アミノプロピルトリメトキシシランの滴下終了後に加熱して生成した水とメチルイソブチルケトンとを共沸留去を開始させたほかは実施例2と同様に処理したところ、この場合は反応率が97.3%であったが、得られたケチミン構造含有有機けい素化合物はモノマー含有量が3%で平均重合度が7.3のもので、目的物は全く得られず、メチルイソブチルケトンの留去はγ-アミノプロピルトリエトキシシランの滴下中に開始する必要があることが確認された。

## 【0034】比較例3

実施例1においてメチルイソブチルケトンの仕込みの際にトルエン300gを添加したほかは実施例1と同様に処理したところ、この場合は反応率が78.5%に低下し、非極性溶媒の添加は反応性を低下させるので、好ましいもの

10 ではないことが確認された。

## 【0035】比較例4

実施例1と同様な装置に、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン179g(1.0モル)とベンゼン300gを仕込み、ベンゼン還流下にメチルイソブチルケトン200g(1.0モル)を1時間かけて滴下し、生成した水分をベンゼンと共に留去し、滴下終了後も留去を続けて120℃まで2時間撹拌を続けたのち、ベンゼンおよび未反応のメチルイソブチルケトンを減圧下に80℃で留去した。このときの反応率は75.3%であったので、これについてはメチルイソブチルケトン中に加熱下にγ-アミノプロピルトリメトキシシランを滴下し、溶媒を使用しないほうが良好な反

## 【0036】

【発明の効果】本発明はケチミン構造含有有機けい素化合物の製造方法に関するものであり、これは前記したように一般式(2)で示されるモノカルボニル化合物に80～170℃の加熱下に一般式(1)で示されるアミノ官能性アルコキシシランを導入し、その導入中に生成したモノカルボニル化合物と共に共沸留去することの特徴とするものであるが、これによれば大過剰のモノカルボニル化合物中に加熱下でアミノ官能性アルコキシシランが導入されるので、この反応が速やかに進行し、吸湿性の高いアミノ基が系内に存在しなくなるし、水分が速やかに取り除かれるので水分による加水分解が進行し難く、したがってオリゴマー含有量の少ない、ケチミン構造含有有機けい素化合物を容易にかつ安価に得ることができるという有利性が与えられる。

フロントページの続き

(72)発明者 加藤 隆範

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10  
信越化学工業株式会社シリコン電子材料  
技術研究所内

(72)発明者 山谷 正明

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10  
信越化学工業株式会社シリコン電子材料  
技術研究所内